

Blick in die Welt der Polymere Kunststoff – Werkstoff des 21. Jahrhunderts

Schmidt-Naake, Gudrun

Veröffentlicht in:
Jahrbuch 2010 der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.81-92



J. Cramer Verlag, Braunschweig

Blick in die Welt der Polymere Kunststoff – Werkstoff des 21. Jahrhunderts

GUDRUN SCHMIDT-NAAKE

Institut für Technische Chemie, Technische Universität Clausthal
Erzstr. 18, D-38678 Clausthal-Zellerfeld

1. Einleitung

Wir haben uns an Kunststoffe gewöhnt, sie rosten oder korrodieren nicht, können bruchfest sein und dauerhaft eingefärbt werden. Für viele Anwendungsbereiche sind sie weitaus besser geeignet als Metalle, beispielsweise ist im Flugzeug- und Fahrzeugbau ihre Leichtigkeit von Vorteil, denn diese bewirkt unmittelbar eine Treibstoffeinsparung. Als Verpackungen sind Kunststoffe besonders gut geeignet, da sie luftdicht, transparent, unzerbrechlich und Chemikalien-resistent sind. Die Bauindustrie wurde durch Kunststoffe revolutioniert, sie verrotten nicht wie Holz, sie rosten nicht wie Eisen und sie brauchen keinen Schutzanstrich. In der Medizin erhöhen Kunststoffprodukte die Sicherheit, keimfreie Einwegspritzen, -schläuche und -beutel können nach Gebrauch ohne Infektionsrisiko verbrannt werden. Schließlich wäre die moderne Kommunikations- und Unterhaltungselektronik ohne Kunststoffe völlig undenkbar.

Weltweit werden ca. 300 Mio. t Kunststoffe produziert, davon allein in Deutschland ca. 8,5 % (17 Mio. t) und in der EU 26 %. Damit liegt die EU weltweit mit an vorderster Stelle.

Im Bereich der Materialentwicklung wird den Polymeren sowie den anorganisch-organischen Verbundmaterialien mit Polymeren das größte Innovationspotential zugesprochen. Dabei steht nicht die Entwicklung neuer Monomere, sondern die Modifizierung der Polymereigenschaften durch Veränderung der Katalysatoren, der Polymerisationsverfahren, der Lösungsmittel und der polymeranalogen Umsetzung reaktiver Polymere im Mittelpunkt.

Die radikalische Polymerisation ist bei der Produktion polymerer Werkstoffe die weitaus wichtigste Polymerisationsart. In den letzten Jahren hat sich eine

* Der Vortrag wurde am 10.07.2010 vor der Plenarversammlung der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft gehalten.

Vielzahl kontrollierter radikalischer Polymerisationsmethoden, die zur Synthese sehr komplexer Polymerarchitekturen herangezogen werden können, sprunghaft entwickelt. Das Innovationspotential zur Materialentwicklung dieser neuartigen Polymerisationsmethoden, gekoppelt mit verschiedenen reaktionstechnischen Aspekten, wie Einsatz von speziellen Lösungsmitteln (z.B. CO_2 , ionischen Flüssigkeiten (ILs)), von Miniemulsionspolymerisation zur Erzeugung von Nanopartikeln, von Ultraschall und Kombination verschiedener Polymerisationsarten ist sehr groß und erfordert noch hohen Forschungsaufwand.

Das Projekt „ILs – alternative Lösungsmittel in der radikalischen Polymerisation?“ wurde von uns im Rahmen des Europäischen Graduiertenkollegs der DFG „Microstructural Control in Free-Radical Polymerization“ (GRK 585, Laufzeit: 2000 bis 2009, TU Clausthal Sprecheruniversität, Sprecher: Prof. Dr. G. Schmidt-Naake) von Arbeitsgruppen der Universitäten Eindhoven, Amsterdam, Göttingen, Braunschweig, Potsdam und Clausthal im Forschungsschwerpunkt „Polymer Reaction Engineering“ besonders in Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen von M. Buback (Göttingen) und S. Beuermann (Potsdam) bearbeitet.

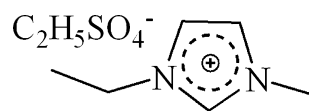
Im Folgenden möchte ich kurz über unsere Forschungsergebnisse berichten.

2. Radikalische Polymerisation in ionischen Flüssigkeiten

2.1. Einführung

In den letzten Jahren sind interessante Veröffentlichungen erschienen, die sich mit der radikalischen Polymerisation in ionischen Flüssigkeiten beschäftigen. Die Arbeiten von Kubisa [1] und Lu et al. [2] geben einen guten Überblick über Polymerisationsreaktionen in ILs. Die Ergebnisse aus unserem Arbeitskreis sind in den kürzlich abgeschlossenen Dissertationen von O. Knöpfelmacher [3], I. Woecht [4], A. Schmalfuß [5] und T. Glück [6] und den Publikationen [7,13,17-22] zusammengefasst.

Ionische Flüssigkeiten (Ionic liquids = IL) sind eine neue Klasse von Lösungsmitteln, die ausschließlich aus Ionen bestehen. Der Schmelzpunkt der ILs liegt deutlich unter 100°C – oftmals sind sie in Abhängigkeit von den beteiligten Ionen bereits bei Raumtemperatur (RTIL) flüssig. Die ILs bestehen meist aus einem voluminösen organischen Kation und einem komplexen Gegenion. Ein Vorteil der ILs ist die große Variationsbreite ihrer Eigenschaften, die sich durch Kombination verschiedener Anionen und Kationen ergeben. Die wichtigsten Kationentypen für ILs sind Imidazolium-, Pyridinium-, Ammonium- und Phosphoniumionen. Als Anionen werden meist das Hexafluorophosphation PF_6^- und das Tetrafluoroboration BF_4^- eingesetzt.



Schema 1. 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethylsulfat ([EMIM]EtSO₄).

Die ILs zeichnen sich durch außerordentliche Lösungseigenschaften aus, was zur Erhöhung von Reaktivität und Selektivität führen kann. Zahlreiche Untersuchungen zeigten, dass ILs bei vielen Reaktionen als Ersatz für herkömmliche organische Lösungsmittel dienen können, z.B. für katalytische Umsetzungen. ILs weisen einige charakteristische chemische und physikalische Eigenschaften wie hohe Polarität, hohe thermische Stabilität, flüssig über großen thermischen Bereich, sehr unterschiedliche Wasserlöslichkeit und unterhalb der Zersetzungstemperatur keinen messbaren Dampfdruck auf.

Bei der radikalischen Polymerisation von polaren, in ILs löslichen Monomeren wird ein außerordentlich großer Lösungsmittelleffekt beobachtet. Der Lösungsmittelleinfluss der ILs verursacht eine starke Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit und sehr hohe, meist breit verteilte Molmassen.

Zielstellung unserer Arbeiten war die Untersuchung des Lösungsmittelleinflusses von ILs auf Homo- und Copolymerisationen, vorrangig von Acceptor- (Acrylnitril (AN), N-Phenylmaleimid (NPI), Maleinsäureanhydrid (MSA)), Donor- (Styrol (S), Stilben (Stb)) und Neutralmonomeren (Methylmethacrylat (MMA), Glycidylmethacrylat (GMA), Hydroxypropylmethacrylat (HPMA)). Für MMA und GMA wurden die Wachstumskonstanten k_p bestimmt. Weiterhin wurde geprüft, wie die Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit, die Molmassen und die rheologischen Eigenschaften durch Variation der Viskosität des Lösungsmittels und durch Mikrowellenstrahlen beeinflusst werden. Die Viskosität des Lösungsmittels ist von der IL-Konzentration und der Reaktionstemperatur abhängig.

In der vorliegenden Arbeit wird meist die ionische Flüssigkeit [EMIM]EtSO₄ (vgl. Schema 1) eingesetzt, da sie in größeren Produktmengen durch ihre industrielle Herstellung verfügbar und die toxikologische Unbedenklichkeit nachgewiesen ist [23].

2.2. Geschwindigkeitskonstante: k_p

Von uns [4,7], von Haddleton et al. [8] und Beuermann et al. [9,10] wurden Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p mit Hilfe der PLP-SEC-Methode (pulsed laser initiated polymerization) in Kombination mit der Größen-

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsreaktion (k_p) und Aktivierungsenergien (EA) der Polymerisationen von MMA und GMA in Masse und verschiedenen ILs bei 60°C.

Monomer	Lösungsmittel	c_{MMA} [vol.-%]	EA [kJ/mol]	k_p [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]
MMA	[BMIM]PF ₆	20	18,1	2760 [7]
	[BMIM]BF ₄			
MMA	[BMIM]PF ₆	50	20,4	1583 [8]
MMA	[BMIM]PF ₆	80	21,0	1071 [8]
MMA	[BMIM]OctSO ₄	22	22,1	1851 [9,10]
MMA	[HMIM]Cl	22	21,6	2669 [9,10]
MMA	in Masse	100	22,4	831 [11]
GMA	[BMIM]BF ₄			
	[EMIM]EtSO ₄	20	19,5	3242 [7]
GMA	in Masse	100	22,9	1592 [12]

ausschluss-Chromatographie (size exclusion chromatography) bestimmt. Dabei wurden für radikalische Polymerisationen in ILs größere Wachstums geschwindigkeitskonstanten als für die Massepolymerisation ermittelt. Es wurden sowohl die IL-Konzentration als auch die Anionen der ILs variiert. Tabelle 1 fasst die k_p -Werte sowie die Aktivierungsenergien für die Polymerisationen von MMA und GMA in Imidazolium-basierten ILs bei 60°C zusammen. Die für die Polymerisation in den ILs ermittelten Aktivierungsenergien sind dabei immer kleiner als die der Massepolymerisation (vgl. Tabelle 1).

Für GMA wurden bei 60°C doppelt so hohe k_p -Werte in [BMIM]BF₄ und [EMIM]EtSO₄, für MMA sogar viermal so hohe k_p -Werte in [EMIM]EtSO₄, [BMIM]BF₄ und [BMIM]PF₆ gegenüber der Massepolymerisation ermittelt. Dieses kann damit erklärt werden, dass GMA polarer als MMA ist und somit auch bei der Massepolymerisation bereits einen höheren k_p -Wert als MMA aufweist. Dies zeigt, dass die Polarität des untersuchten Monomers einen deutlichen Einfluss auf die Erhöhung von k_p durch die IL hat. Auch die Struktur bzw. die Polarität der IL übt einen Einfluss aus. So ist der k_p -Wert für MMA bei 40°C in [EMIM] EtSO₄ größer als in 1-Ethyl-3-ethylimidazoliumhexylsulfat ([EMIM] HexSO₄) und in 1-Ethyl-3-ethylimidazoliumbis(trifluormethyl-sulfonyl)imid ([EMIM]NTf₂). Neben den Polaritäten von Monomer und IL beeinflusst auch die IL-Konzentration den Wert der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante. Wie von Haddleton et al. [8] und erweitert von uns [7] gezeigt werden konnte, steigt der Wert von k_p mit zunehmender IL-Konzentration.

Tabelle 2. Abbruchgeschwindigkeitskonstanten (k_t) [16] bei 10°C für die MMA-d8-Polymerisation in den ILs [BMIM][BF₄] und [EMIM][NTf₂], Monomerkonzentration 15 vol.-% sowie Massepolymerisation, k_t wurde für die Kettenlängenbereiche von 1-100 und 1-165 Monomereinheiten bestimmt [14,15].

Lösungsmittel	$k_t(1-100)$ [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	$k_t(1-165)$ [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]
[BMIM][BF ₄]	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^6$
[EMIM][NTf ₂]	$(7,2 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(5,4 \pm 0,1) \cdot 10^6$
in Masse [187]	2·107	

2.3. Geschwindigkeitskonstante: k_t

In [8] konnte mit PLP-SEC-Messungen gezeigt werden, dass auch die Werte der Abbruchgeschwindigkeitskonstante k_t von der IL [BMIM]PF₆ beeinflusst werden. Sie nehmen mit zunehmender IL-Konzentration, d.h. zunehmender Viskosität ab. Untersuchungen mit SP-PLP-ESR (eine durch einen einzigen Laserpuls initiierte pulsed laser polymerization in Kombination mit der ESR-Spektroskopie) in unserem Arbeitskreis in Kooperation mit dem Arbeitskreis M. Buback haben gezeigt, dass in [BMIM]BF₄ der k_t -Wert für MMA-d8 um den Faktor 10 und in [EMIM]NTf₂ um den Faktor 4 kleiner als in Masse [13] ist.

Dieses Verhalten kann mit einer eingeschränkten Diffusion der wachsenden Ketten aufgrund der hohen Viskosität der ILs erklärt werden, d.h. mit zunehmender Viskosität der Reaktionslösung sinkt die Wahrscheinlichkeit für Abbruchreaktionen.

2.4. Spezifische Wechselwirkungen: FTIR

Die beobachtete Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p infolge einer Reduzierung der Aktivierungsenergie bei Polymerisationen in ILs konnten wir durch spezifische Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den ILs, den Monomeren und den Kettenenden der wachsenden Polymerketten erklären. Wechselwirkungen zwischen ILs und MMA- bzw. GMA-Monomeren können durch eine Verschiebung der C=O-Valenzschwingung im FTIR-Spektrum zu kürzeren Wellenzahlen beobachtet werden, wenn MMA und GMA in verschiedenen ILs gelöst werden [4,7].

Die Absorption-Peakmaxima werden nach kürzeren Wellenzahlen verschoben. Die Verschiebung der $\nu_{\max}(\text{C=O})$ ist das Ergebnis polarer Wechselwirkungen (wie Wasserstoffbrückenbindungen) mit den ILs und kann direkt mit der Erhö-

Tabelle 3. Mit FTIR bestimmte Peakmaxima der $\nu_{\max}(\text{C=O})$ -Schwingungen von MMA und GMA gelöst in unterschiedlichen ILs und in Masse bei Raumtemperatur.

IL	IL-Anteil [vol.-%]	$\nu_{\max}(\text{C=O})$ MMA [cm ⁻¹]	$\nu_{\max}(\text{C=O})$ GMA [cm ⁻¹]
[EMIM][HexSO ₄]	90	1722	1720
[EMIM][EtSO ₄]	90	1719	1718
[BMIM][PF ₆]	90	1719	1718
[BMIM][BF ₄]	90	1719	1718
in Masse	-	1726	1721

hung von k_p und der Erniedrigung von EA korreliert werden. Die Differenz (5 cm⁻¹) in den $\nu_{\max}(\text{C=O})$ -Werten der reinen Monomere MMA (1726 cm⁻¹) und GMA (1721 cm⁻¹) quantifiziert die höhere Polarität von GMA, was sich auch in den k_p -Werten widerspiegelt.

Mit Hilfe der ESR-Spektroskopie können Wechselwirkungen zwischen Radikalen und ILs nachgewiesen werden. Dabei spiegelt sich die Stärke der Wechselwirkungen in der Linienverbreiterung der ESR-Spektren wieder [13]. Eine solche Verbreiterung wurde von uns auch für MMA-Lösungen in [BMIM]BF₄ und [EMIM]EtSO₄ beobachtet. Auch Strehmel et al. [16] konnten derartige Verbreiterungen im ESR-Spektrum beobachten und führten diese auf polare Wechselwirkungen zwischen Radikalen und Lösungsmittel sowie auf die erhöhte Viskosität der ILs zurück. Bei den beobachteten Wechselwirkungen handelt es sich vermutlich um Wasserstoffbrückenbindungen. Neben der Linienverbreiterung konnte von uns [4,13] im Fall der MMA-Polymerisation in [EMIM]NTf₂ und [EMIM]EtSO₄ eine deutlich höhere ESR-Intensität beobachtet werden als bei der Massepolymerisation von MMA-d₈. Daraus lässt sich schließen, dass die Radikalkonzentration in der IL-Lösung sehr viel höher zu sein scheint als in Masse. Diese Erhöhung der Radikalkonzentration lässt sich durch die deutliche Erhöhung der Viskosität erklären.

2.5. Spezifische Wechselwirkungen: Simulation

Die intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Monomeren und den ILs wurde von uns [3] auch mit Monte-Carlo- und dynamischen Simulationen, die einen für die betrachteten ILs erweiterten MMFF94-Kraftfeldansatz anwenden, untersucht. Die Wechselwirkungen der Monomere mit den ILs beruhen auf zahlreichen Wasserstoffbrücken, deren Koordination von der chemischen

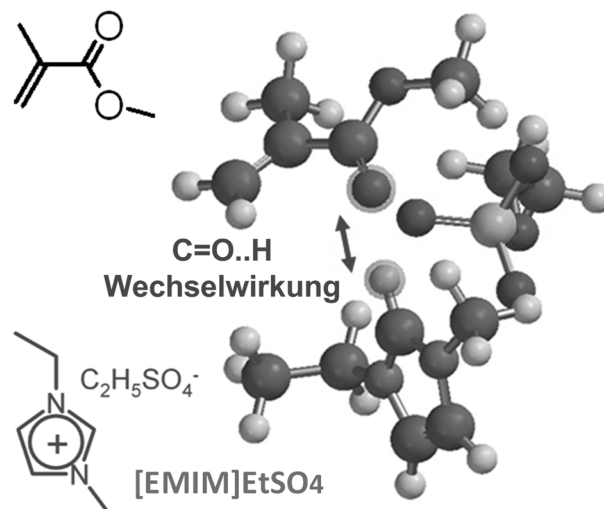


Abb. 1. Energetisch günstigste Struktur für MMA-Monomer und [EMIM][EtSO₄].

Struktur der Monomere abhängig ist. Für die Methacrylat-Monomere (MMA, GMA, HPMA) wurden mit [EMIM]EtSO₄ zwei Typen dieser Wechselwirkungen ermittelt: i) zwischen der C=O-Gruppe und den Protonen des Kations; ii) zwischen den Protonen des Monomers und der SO₃-Gruppe des Anions. Die Wechselwirkung i) bewirkt eine Verschiebung der C=O-Schwingung im FTIR-Spektrum, die experimentell (vgl. Tab. 3) nachgewiesen wurde. Die radiale Dichteverteilungsfunktions-Analyse, die aus dynamischen Simulationen von Monomer und IL-Lösungen ermittelt wurde, indiziert, dass der Typ ii) häufiger als Typ i) ist. Die Wasserstoffbrücken des Typs i) wurden auch für die Carbonylgruppe des NPI beobachtet. Die Wechselwirkung des NPI und S mit den Anionen ist wenig ausgeprägt. Bei Styrol fehlt eine polare Gruppe, die eine spezifische Wechselwirkung mit Kationen vermitteln könnte. Styrol interagiert vorwiegend mit dem Anion (SO₃-Gruppe). Acrylonitril hat über das Stickstoffatom eine Wechselwirkung mit den Kation und spezifische Wechselwirkungen zu dem Anion. Abb. 1 zeigt beispielhaft für MMA in [EMIM][EtSO₄] die berechnete energetisch günstigste Struktur. Der Abstand des Sauerstoffatoms in der C=O-Gruppe im MMA zum Wasserstoffatom im Imidazolium-Kation liegt im Bereich von 1,9 bis 2,3 Å. Neben dieser Lewis-säure-Wechselwirkung zwischen der C=O-Gruppe und dem erweiterten Imidazolium-Ring wurden auch zahlreiche Wechselwirkungen zwischen der SO₃-Gruppe und den Wasserstoffatomen des MMA-Moleküls nachgewiesen, die einen interatomaren Abstand von 2,3 bis 2,5 Å aufweisen.

2.6. Reduzierung der spezifischen Wechselwirkungen

Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Monomer und wachsenden Ketten mit der IL lassen sich durch Polymerisation im Mikrowellenfeld, durch Austausch der Protonen des Kations durch eine Methylgruppe und durch Reduzierung der Viskosität erniedrigen. Die Reduzierung der Viskosität kann durch Verwendung von Lösungsmittelgemischen oder durch erhöhte Reaktionstemperaturen erreicht werden.

Mikrowellenunterstützte Polymerisation in ILs

Die Verwendung von Mikrowellenreaktoren gewährleistet eine gute Kontrolle der Reaktionsparameter, wie z.B. Druck und Temperatur. ILs zeigen aufgrund ihrer hohen Polarität eine sehr gute Mikrowellenabsorption. Die Wechselwirkung von Mikrowellen mit polaren Stoffen (hier ILs) beruht darauf, dass die Moleküle sich im angelegten elektrischen Feld ausrichten. Diese starke Wechselwirkung der Mikrowellenstrahlung mit den ILs reduziert die Wasserstoffbrückenbindungen zu den Monomeren und Radikalkettenenden, was zur Erniedrigung der Wachstumskonstanten k_p führt. Alle unsere Polymerisationen in ILs [6, 19] im Mikrowellenfeld bei Variation der Comonomere, der Temperatur, der ILs und der Initiatoren zeigen eine geringere Polymerisationsgeschwindigkeit, als Folge der Reduzierung der spezifischen Wechselwirkungen zwischen der IL, den Monomeren und Polymerradikalen. Erwartungsgemäß wurden nahezu unveränderte sehr hohe Molmassen gefunden, da k_t bei gleichbleibender Viskosität zu vergleichbaren Molmassen führt.

Einfluss der IL-Konzentration

Zur Variation der IL-Konzentration wird für die Polymerisation ein [EMIM][EtSO₄]/Dimethylformamid-Lösungsmittelgemisch (IL/DMF) eingesetzt.

Die Reduzierung der IL-Konzentration führt sowohl zur Verringerung der Wasserstoffbrückenbindungen (Konzentrationseffekt) und damit der k_p -Werte als auch der Viskosität. Die Reduzierung der Viskosität bewirkt geringere Molmassen, da die Abbruchgeschwindigkeit k_t anwächst. Wie erwartet, vergrößert sich die Kettenlänge einerseits durch die k_p -Erhöhung bei steigendem IL-Anteil des Lösungsmittels und andererseits durch die Abnahme der Abbruchreaktionen (k_t -Reduzierung) bei ansteigender Viskosität. Die Verwendung von verdünnten IL-Lösungen erniedrigt aber sehr schnell den Lösungsmiteleinfluss der IL auf die Polymerisation, d.h. Polymerisationsgeschwindigkeit und Molmassen sinken schnell ab infolge der drastischen Reduzierung der Wasserstoffbrückenbindungen und der sinkenden Viskosität.

Einfluss der Temperatur

Die Viskosität der als Lösungsmittel eingesetzten IL kann auch durch Temperaturerhöhung stark reduziert werden. Die Viskosität von [EMIM]EtSO₄ wurde in

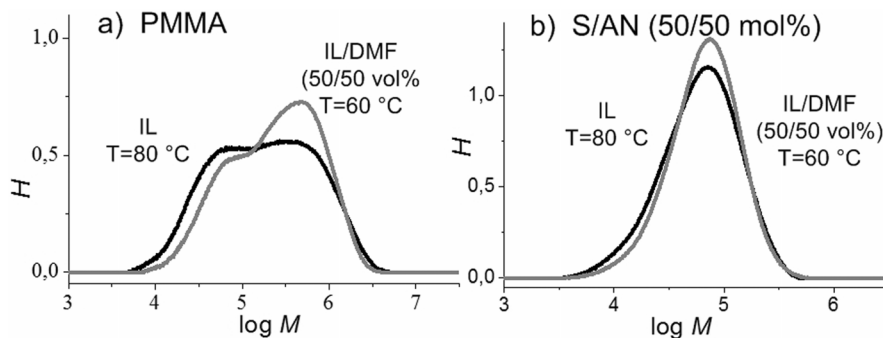


Abb. 2. Vergleich der Molmassenverteilungen von Polymeren, die im IL/DMF-Gemisch bzw. bei erhöhter Temperatur in reiner IL bei gleicher Viskosität des Lösungsmittels synthetisiert wurden. a) MMA-Polymerisation in [EMIM]EtSO₄ (T = 80°C: X = 96 %) und [EMIM]EtSO₄/DMF (50/50 vol-%; T = 60°C: X = 78 %); b) S/AN(50/50 mol%)-Copolymerisation in [EMIM]EtSO₄ (T = 80°C: X = 76 %) und [EMIM]EtSO₄/DMF (50/50 vol-%; T = 60°C: X = 16 %).

Abhängigkeit von der Temperatur experimentell bestimmt. Die ermittelte Arrhenius-Andrade-Gleichung lautet $\eta = -8,38 + 3766/T$. Mit steigender Temperatur wächst die Radikalkonzentration und somit der Umsatz. Die k_p -Differenz zwischen IL und DMF verringert sich geringfügig mit der Temperatur, da von uns für die IL eine geringere Aktivierungsenergie $E_A(k_p)$ von 4,3 kJ·mol⁻¹ ([MMA] = 20 vol-% in der IL) gegenüber der MMA-Substanzpolymerisation gefunden wurde [4]. Mit den in Tab. 3 gegebenen Konstanten für MMA heißt das z.B. bei 60°C ist $k_p = 2759 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ in der IL, d.h. um den Faktor 4,7 gegenüber der Substanzpolymerisation erhöht und bei 80°C ist $k_p = 3995 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, das entspricht nur noch 4,3-facher Erhöhung. Schon beim Start der MMA-Polymerisation besonders bei 60°C ist die Viskosität hoch und somit sehr klein, daher entstehen sehr lange Polymerketten. Mit steigendem Umsatz bilden k_t die hochmolekularen Ketten Verhakungsnetzwerke, die zunehmend die freie Bewegung der Monomere einschränken. Die Diffusionskontrolle der Abbruchreaktion wird durch die diffusionskontrollierte Wachstumsreaktion überlagert. Beim Grenzumsatz erstarrt das System.

Interessant ist die Frage, wie sich die Molmassenverteilungen unterscheiden, wenn nahezu die gleiche Viskosität des Lösungsmittels (IL) einerseits durch Verdünnung der IL mit DMF und andererseits durch Temperaturerhöhung eingestellt wird. Für die MMA-Polymerisation sind in Abb. 2a) und für S/AN (50/50 mol%) in Abb. 2b) die Molmassenverteilungen der Polymerisation im Lösungsmittelgemisch 50/50 vol-% ([EMIM]EtSO₄)/DMF bei der Reaktionstemperatur von 60°C verglichen mit den Werten der Polymerisation bei ~80°C in der reinen IL als Lösungsmittel. Die Molmassenverteilungen der MMA-

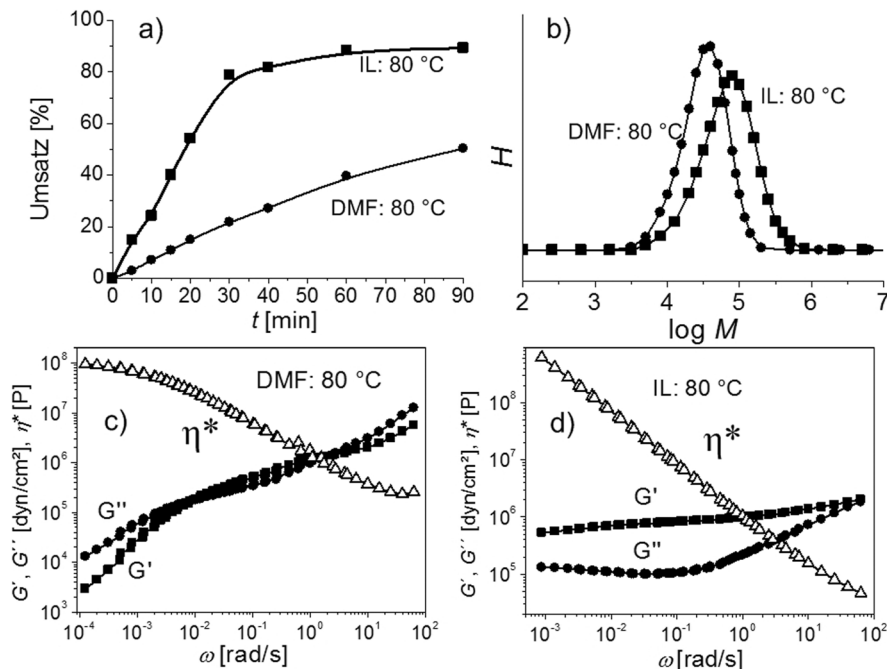


Abb. 3. Copolymerisation von S/AN (50/50 mol%) bei 80°C in den Lösungsmitteln DMF bzw. [EMIM]EtSO₄. a) Umsatz-Zeit-Verhalten, b) Molmassenverteilung nach 90 min, Umsatz(IL) = 88,3%, Umsatz(DMF) = 50,3%; Speichermodul G', Verlustmodul G'' und komplexe Viskosität η^* in Abhängigkeit von der Frequenz ω , c) Copolymerisat aus DMF, d) Copolymerisat aus [EMIM]EtSO₄, Temperaturbereich: 125-165°C, Referenztemperatur 125°C.

sowie auch der SAN-Polymerisationen unterscheiden sich nicht wesentlich, d.h. die Viskosität und damit k_t sind für die Entwicklung der Molmassen verantwortlich.

2.7. Zusammenfassung

Der Einfluss der ILs als Lösungsmittel in der radikalischen Polymerisation wird nur bei Löslichkeit des Monomers in der IL und dem Einsatz polarer Monomere wirksam. Der Lösungsmiteleinfluss zeigt sich durch starke Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit und die sehr hohen, meist breit verteilten Molmassen. Für die Erhöhung der Wachstumskonstanten sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Monomeren, den wachsenden Radikalketten

und dem Kation sowie dem Anion der IL verantwortlich. Im Mikrowellenfeld können diese spezifischen Wechselwirkungen gestört werden. Dadurch sinkt der Einfluß der IL auf die radikalische Polymerisation. Die hohe Viskosität der IL sowie die steigende Viskosität im Reaktionsverlauf und damit mögliche Mikroheterogenitäten sind für die hohen Molmassen und meist hohen Polydispersitäten verantwortlich.

Im Ergebnis dieser Untersuchungen kann man feststellen, dass die beste Möglichkeit zur Nutzung von ILs als Lösungsmittel in der radikalischen Polymerisation die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit bei erhöhter Temperatur ist. Bei einer Reaktionstemperatur von 80°C werden in ca. 20 min Grenzumsätze von ~90 % bei etwa einer Verdopplung der Molmassen im Vergleich zur Polymerisation in organischen Lösungsmitteln erreicht. Abb. 3a) zeigt am Beispiel der S/AN(50/50 mol%)-Copolymerisation den zeitabhängigen Umsatzverlauf bei Verwendung von [EMIM]EtSO₄ und DMF als Lösungsmittel bei einer Reaktionstemperatur von 80°C. Die Molmassenverteilungen nach 90 min mit Umsätzen von 88,3 % in der IL und 50,3 % in DMF sind in Abb. 3b) dargestellt. Die Copolymerzusammensetzung entspricht in beiden Lösungsmitteln mit ~45 mol% AN-Anteil nahezu dem Azeotrop (S/AN (61.5/38.5 mol%)). Die Abbildungen 3c,d dokumentieren das unterschiedliche rheologische Verhalten der Copolymere, die sich nur im Lösungsmittel bei der Polymerherstellung und somit wesentlich in den Molmassen unterscheiden. Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') des in der IL hergestellten Copolymers sind nahezu unabhängig von der Frequenz, was durch die Verhakung der langen Ketten erklärbar ist.

Literatur

- [1] KUBISA, P.: Prog. Polym. Sci. 2004, 29, 3; J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 2005, 43, 4675.
- [2] LU, J., F. YAN & J. TEXTER: Prog. Polym. Sci. 2009, 16, 4281.
- [3] KNÖPFELMACHER, O.: Dissertation, TU Clausthal 2008.
- [4] WOECHT, I.: Dissertation, TU Clausthal 2009.
- [5] SCHMALFUß, A.: Dissertation, TU Clausthal 2010.
- [6] GLÜCK, T.: Dissertation, TU Clausthal 2010.
- [7] WOECHT, I., G. SCHMIDT-NAAKE, S. BEUERMANN, M. BUBACK & N. GARCÍA: J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2007, 46, 1460.
- [8] HARRISON, S., S.R. MACKENZIE & D.M. HADDLETON: Chem. Commun. 2002, 23, 2850; Macromolecules 2003, 36, 5072-5075.

- [9] JELICIC, A., S. BEUERMANN & N. GARCÍA: Poster (International Symposium "Microstructural Control in Free-Radical Polymerization") 2008; *Macromolecules* 2009, 42, 5062.
- [10] BEUERMANN, S.: *Macromol. Rapid Commun.* 2009, 30, 1066.
- [11] BEUERMANN, S., M. BUBACK, T.P. DAVIS, R.G. GILBERT, R.A. HUTCHINSON, O.F. OLAJ, G.T. RUSSELL, J. SCHWEER & A.M. VAN HERK: *Macromol. Chem. Phys.* 1997, 198, 1545.
- [12] BEUERMANN, S., M. BUBACK, T.P. DAVIS, N. GARCÍA, R.G. GILBERT, R.A. HUTCHINSON, A. KAJIWARA, M. KAMACHI, I. LACÍK & G.T. RUSSELL: *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204, 1338.
- [13] BARTH, J., M. BUBACK, G. SCHMIDT-NAAKE & I. WOECHT: *Polymer* 2009, 50, 5708.
- [14] BARBIR, F. & S. YAZICI: *Int. J. Energy Res.* 2008, 32, 369-378.
- [15] EBERLE, U., M. FELDERHOFF & F. SCHÜTH: *Angew. Chem.* 2009, 121, 6732-6757.
- [16] STOESSER, R., W. HERRMANN, A. ZEHL, V. STREHMEL & A. LASCHEWSKY: *Chem. Phys. Chem.* 2006, 7, 1106; *Z. Phys. Chem.* 2006, 220, 1309.
- [17] SCHMIDT-NAAKE, G., I. WOECHT & A. SCHMALFUß : *Chem. Ing. Techn.* 2009, 81, 459-469.
- [18] SCHMIDT-NAAKE, G., I. WOECHT, A. SCHMALFUß & T. GLÜCK: *Macromol. Symp.* 2009, 275-276, 204-218.
- [19] GLÜCK, T., I. WOECHT, A. SCHMALFUß & G. SCHMIDT-NAAKE, *Macromol. Symp.* 2009, 275-276, 230-241.
- [20] SCHMIDT-NAAKE, G., I. WOECHT & A. SCHMALFUß : *Macromol. Symp.* 2007, 259, 226-235.
- [21] WOECHT, I. & G. SCHMIDT-NAAKE: *e-polymers* 2007, 100.
- [22] WOECHT, I. & G. SCHMIDT-NAAKE: *Macromol. Symp.* 2009, 275-276, 219-229.